

(11)Publication number:

11-288926

(43)Date of publication of application: 19.10.1999

(51)Int.CI.

H01L 21/31 C23C 16/44 // H01L 21/205

(21)Application number: 10-091412

(71)Applicant: NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing:

03.04.1998

(72)Inventor: AMAMIYA TORU

## (54) METHOD AND DEVICE FOR CLEANING OF VAPORIZER

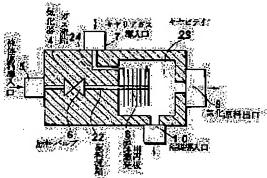
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To sharply reduce the time and the labor spent in cleaning by a method, wherein a special washing solvent inlet port is provided, a cleaning solvent is taken in and out of the port, and a two-stage cleaning is performed using two kinds of solvents. SOLUTION: A solvent inlet port 10 is provided at the downstream of a disc 8 on the side of a cavity 23 o a vaporizer 4. A cleaning solvent is introduced from the inlet 10 into the cavity 23, and the disc 8 and the inside of the cavity 23 are cleaned. Two kinds of solutions are used, and a two-stage cleaning operation is performed. The first solvent is used to dissolve the fixed material. and it is also used as a solution which dissolves the adhered matter of the disc 8 and the cavity 23. However, since the vapor pressure of the first solvent is low, it cannot be removed even when it is evacuated. Therefore, the first solvent is removed by dissolving it

using the second solvent having high vapor pressure.

Accordingly, the inlet line of the cleaning liquid becomes

two. Moreover, the raw material withdrawal operation for cleaning of the vaporizer can be omitted because the solvent inlet line is different from the raw material inlet line.



### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appear ainst examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-288926

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.6	識	所記号 FI			
HO1L	•	H01	L	21/31	В
C 2 3 C	,	C 2 3	С	10/44	c
// H01L	21/205	H01	L	21/205	•

# 審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁)

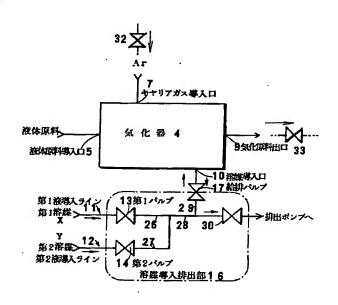
		水間工品	木町水 前水頃の数2 OL (全 8 頁)
(21)出願番号	特願平10-91412		000003942
(22)出顧日	平成10年(1998) 4月3日	(72)発明者	日新電機株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 雨宮 亨 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地日新 電機株式会社内 弁理士 川瀬 茂樹
			€0

# (54) 【発明の名称】 気化器のクリーニング方法および装置

# (57) 【要約】

【課題】 固体原料を溶媒に溶かして溶液とした液体原料を気化する気化器は固体原料が再硬化して目詰まりすることがある。分解掃除するのは手数がかかるので随時清掃すべきである。原料液体導入口から溶媒を導入して気化器を清掃する従来の方法であると原料抜き取りをしなければいけない。また溶媒を導入した後溶媒を完全に抜き取るのが難しい。原料抜き取りが不要で気化器の構造をあまり変えずに気化器を清掃できるような方法と構造物を与える。

【解決手段】 原料液体導入口や気化原料出口以外に溶媒導入口を設けて、ここから気化器へ原料固体を溶かすことのできる第1溶媒を導入して内部を洗い、これを排出してから、第1溶媒を溶かし第1溶媒より蒸気圧の高い第2溶媒を溶媒導入口から気化器へ導入しこれを排出して真空に引く。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体原料導入口と気化原料出口とキャビティと液体蒸発円板を有し常温で固体である原料を溶媒に溶解した液体原料を圧力と熱を加えて気化するための気化器を清掃する方法であって、液体原料導入口、気化原料出口の他に溶媒導入口を設け、溶媒導入口から原料固体を溶解することのできる第1溶媒×を気化器に導入して内部を洗浄してから排出する動作を1回または複数回繰り返し、第1溶媒を溶解でき第1溶媒より蒸気圧の高い第2溶媒Yを気化器の内部に導入して排出する動作を1回または複数回繰り返すことを特徴とする気化器のクリーニング方法。

【請求項2】 液体原料導入口と気化原料出口とキャビティと液体蒸発円板を有し常温で固体である原料を溶媒に溶解した液体原料を圧力と熱を加えて気化するための気化器を清掃する装置であって、液体原料導入口及び気化原料出口とは別に気化器に設けられる溶媒導入口と、溶媒導入口につながり第1溶媒×を気化器に導入するための第1液導入ラインと、溶媒導入口につながり第2溶媒・予気化器に導入するための第2液導入ラインと、溶媒導入口につながり溶媒を排出するための溶媒排出ラインとを設けたことを特徴とする気化器のクリーニング装置。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばDRAMや、不揮発メモリに使用される高誘電率の誘電体膜の製造のためのCVD装置の内の液体供給装置の気化器に関する。DRAMの誘電体膜は従来、SiO2であった。Si基板を酸化する事によって簡単に作製できて便利であった。しかしSiO2は誘電率が低い。誘電体膜の容量は面積と誘電率に比例する。面積は増やせないので、より微細なデバイスを作るためにはより高い誘電率の材料が必要である。

【0002】SiNもSiウェファの誘電体膜として有力でよく使われる。さらに1素子当たりの占有面積を減らそうとするともっと高い誘電率のものが必要である。それで酸化タンタルTa2 O5 が次の誘電体膜として実用化されようとしている。現在は1GビットのDRAMの開発が進行している。1Gとなると酸化タンタルでもなお誘電率が低すぎる。より高い誘電率をもつ新材料として、BST(Ba、Sr、Ti、O)が提案されている。BSTは新規な材料であるが真空蒸着法では作る事ができない。スパッタリングでも高品質のものができない。BSTはCVD法によって成膜しなければならない。

【OOO3】不揮発メモリの記憶材料として強誘電体膜を用いたものが研究されている。強誘電体として、PZT(Pb、Zr、Ti、O)、SBT(SrBi2Ta2O9)などが注目されている。これらもスパッタリング

や真空蒸着法では成膜できず、CVD法によるしかない。

【0004】ところがこれら、高誘電体のTa2O5、BST、PZT、SBTはいずれもCVD法による成膜が難しい。これら薄膜の材料は低蒸気圧の有機金属化合物であるから、成膜室へ、原料を安定に供給するのが難しいからである。

【0005】そこでこれら高誘電率固体材料は適当な溶媒に溶かして液状とする。溶液を液体ポンプで送り出し気化器で気化してCVD成膜室に導くようにしている。【0006】このように溶媒に溶かす事によって液体としさらに気化器により気体とし成膜室へ気体の状態で供給する方法を液体原料気化成膜法という。固体原料をプリカーサとも呼ぶ。PZT、SBT、BSTに属する固体原料を挙げる。PZTとしてはPb(DPM)2、Zr(OtC4H9)4、Ti(OーiーC3H7)4などがある。SBTPとしてはSr(DPM)2、Bi(OtC4H9)3、Ta(OC2H5)5などがある。BSTとしては、Ba(DPM)2、Sr(DPM)2、Ti(DPM)2等がある。

#### [0007]

【従来の技術】先述のように、高誘電率の誘電体膜薄膜の原料の有機金属は常温で固体である。固体ではパイプ系で輸送できないので溶媒に溶かして液状とする。液体供給装置によって、液体ポンプで液を送り出す。さらに成膜室直前において気化器によって気化してCVD成膜室に導くようにしている。図1は液体原料気化成膜装置の概略図である。液体圧送用ガスボンベ1は窒素やアルゴンなど不活性なガスのボンベである。これは液体原料タンク2につながりタンク内の液体原料に圧力を掛ける。液体原料タンク2は液体ポンプ3によって液体原料は気化器4で加熱され気化する。これがCVD成膜室へと導かれる。

【0008】気化器といっても単に液体を加熱するだけではない。単に加熱して蒸発させただけでは溶媒だけが蒸発して気体になるだけである。もともと常温で固体である高誘電率原料は溶質としてその溶媒に溶けやすいというものではない。単に加熱蒸発させるだけでは、溶媒だけが蒸発し溶質は濃縮されて固化して沈澱するだけである。つまり固体原料(溶質)が溶媒から分離してしまう。蒸留と同じ事である。

【0009】そうではなくて溶質を気体にするのが目的であるので、2相が分離してしまってはなんにもならない。そこで気化器には特別な工夫が必要である。例えば米国特許第5,361,800には液体原料気化成膜法にふさわしい新規な気化器が提案されている。これは99枚の中心に穴のある薄いインコネルディスク(円板)を重ね合わせて1.2mmの厚さにし中心の穴から外周部に向けて溶液が流れるようにした円板部を持つ。円板

部は加熱装置によって常温から250℃の温度まで±1℃の精度で加熱できる。原料の液体は圧力を加えてディスク中心からインコネルディスクの狭い隙間を通すようにする。数 $\mu$ mの狭い隙間に粘性の高い液体を通すので、高い圧力を加える必要がある。ディスク中心は17kg/cm²もの高圧で、ディスク外周は成膜室と同程度の真空である。高圧と真空を分けるためにもディスクの隙間は狭くないといけない訳である。

【0010】高い圧力によってディスクの狭い隙間を溶液が通る。99枚ものディスクを使うので実効的な接触面積がきわめて広い。ディスクを通過する短い間に加熱され溶液のまま蒸発する。相転移の時間が短いので2相に分離しない。溶液(溶質+溶媒)の状態のまま気体になる。これがただちにCVD成膜室へと送られる。

#### [0011]

【発明が解決しようとする課題】液体原料気化成膜法に使われる原料はこのように、有機金属固体を溶媒に溶かしたものである。有機金属原料は元来固体であるから、気化器内の環境変化によって溶媒から溶質が分離する。分離した溶質は固体にもどる。だから、気化器内に原料の分離生成物が付着する。付着物が堆積すると気化器の流路を次第に狭める。ために気化効率を低減させ、成膜室への気化原料の供給を阻害する。そのため所望の性能をもつ誘電体膜が得られないことがある。甚だしいときには、気化器が目詰まりしてしまう。

【0012】目詰まりすると気化器を分解して気化器から付着物を除去しなければならない。フィルタは99枚のインコンネル薄板を重ねて1.2mm厚にしたものであるから分解して1枚1枚清掃するのは大層な手間がかかる。また組立にも時間がかかる。成膜室及び周辺配管もその間大気にさらされる。分解掃除というのはかように手数がかかるので、目詰まりしないようにするほうが良い。

【0013】そのため従来は気化器を定期的あるいは随時に洗浄していた。そのために設けられているのが図1の溶媒タンク18である。これは溶媒だけを収容したタンクであり、液体原料タンク2と並列に設けられる。これは溶媒だけを液体ポンプ3へあるいは気化器に直接に供給する。

【0014】気化器を洗浄するときは、成膜作業を停止し、原料導入系(配管、気化器)から原料を完全に除く。原料ぬきをした後、溶媒タンク18から純粋な溶媒だけを気化器4内へ流す。気化器には特別の入口はないので原料入口と同じ入口から清掃用の溶媒を入れて気化器を洗浄する。洗浄用円板(ディスク)の狭い隙間を通さねばならないので高い圧力を加える。原料液体の場合と同じ事である。溶媒は原料液体と同じ経路をたどってディスク中心から外周まで圧送される。高速で流れる溶媒は気化器ディスクを洗う。付着物は固体原料であるからその溶媒によって溶けるはずである。だから溶媒を洗

浄液に使う。気化器ではディスクを加熱して洗浄用溶媒 を流す。だから溶媒は気体になる。溶媒の気体は気化器 から成膜室に入り、ここから真空ポンプによって排気さ れる。この洗浄方法は気化器を分解すること無く気化器 のディスクに付着した汚れを除くことができる。

【0015】しかしこれは手数の掛かる方法である。洗浄に先だって原料導入ラインから完全に原料を抜き取るという煩労な作業が必要である。そうでなければ溶媒タンク18から液体ポンプ3又は気化器4へ溶媒が入って行かない。ついで溶媒を原料導入ラインから気化器に保護を原料導入ラインから気化器に高さ洗浄する。そのあと洗浄液を抜き取る必要がある。付着物溶解後の液を抜き取るには、従来は成膜室に引るの液を併用していた。それで成膜装置の真空ポンプにあるで、真空引きする。成膜室は気化器につながってので成膜室と気化器の両方を真空に引くことになる。ところが成膜室は容積が大きいし成膜室につながる配管の容積も大きい。さらに溶媒自身の蒸気圧が低いので、気化器や配管の脱気に長時間を要した。ために洗浄後の溶媒抜き取り乾燥に時間がかかったのである。気化器洗浄に時間がかかると成膜に使える時間が減る。

【0016】原料抜き取りの手間を省くことのできる気化器洗浄方法を提供することが本発明の第1の目的である。気化器に洗浄液として溶媒を入れた場合溶媒除去に要する時間を短縮できる洗浄方法を提供することが本発明の第2の目的である。

# [0017]

【課題を解決するための手段】本発明の気化器洗浄方法は、気化器に新しく洗浄溶媒を出入りさせるための導入口を設け、そこから原料固体を溶解できる第1の溶媒を導入して気化器を洗浄し、第1の溶媒を抜き取った後、第1の溶媒を溶かし蒸気圧の高い第2の溶媒を気化器に導入し第1溶媒を溶かして除去する、ようにしたものである。つまり洗浄溶媒用の特別の導入口を作りここから洗浄溶媒を出し入れし、さらに溶媒は2種類のものを使い、第1溶媒で付着物を溶かし、第2溶媒では第1溶媒を溶かして除去するようにしている。性質の異なる溶媒を巧みに組み合わせた新規な2段階洗浄法である。

# [0018]

【発明の実施の形態】そのような洗浄方法を実現するための本発明の気化器洗浄装置は次のような機構を備える。

- (1)洗浄用溶媒を出し入れする導入口を気化器に新た に設ける。
- (2)溶媒導入口は、気化器内の原料蒸発用円板(ディスク)より下流側に設ける。
- (3)溶媒導入口から導入した溶媒によって気化器内の 付着物を溶解除去する。
- (4)液導入ライン、液排出ラインは気化器に設けた溶 媒導入口から溶媒を導入し排出する。
- (5)液排出ラインは専用の排出ポンプに接続する。

(6) 液導入ライン2系統のうち、第1系統には、原料を溶解する溶媒(第1溶媒X)を流し気化器に初めに導入し、気化器を洗浄する。第2系統には第1溶媒を溶解することができ蒸気圧の高い溶媒(第2溶媒Y)を流し気化器に導入し第1溶媒を洗い流す。

#### [0019]

【実施例】図2は、本発明の気化器洗浄方法を実施するための気化器の内部の構造を示すための断面図である。気化器4は、長手方向の端面に、液体原料導入口5を有する。反対側の端面には気化原料出口9を有する。さらに側方にはキャリヤガス導入口7がある。ここからはアルゴン、窒素などの不活性なガスが導入される。ガスボンベ(図示せず)とキャリヤガスが迎うつ間にはキャリヤガスバルブ32が設けられる。気化器4の内部には広いキャビティ23が形成される。ガスはガス流路24を通り抜けてキャビティ23に至る。

【0020】液体原料導入口5に続いて原料流路22があり、その途中に原料バルブ6がある。キャビティ23の内部において、原料流路22の先端に、薄いインコネルの板を重ねて作った液体蒸発用円板8が設けられる。先述のように例えば99枚の板を重ねて1.2mmの厚みにしたものである。中心に穴がありこれに原料の通る配管を通してあり、中心から原料液体が放射状に吹き出すようになっている。固体原料を溶媒に溶かして溶液とした液体原料は導入口5から気化器に入りバルブ6を通り加熱されている液体蒸発用円板(ディスク)の狭い隙間を通り抜け瞬時に気化する。気化したものはキャビティ23に広がる。そこにはキャリヤガスとしてのアルゴン、窒素などがあるのでキャリヤガスに混合される。

【0021】図4(1)はそのような成膜作業時の気化器の状態を示す。気化器に接続する成膜室は真空ポンプ(図示しない)によって真空引きされているので、混合ガスは成膜室に吹き込まれる。気化原料出口9と成膜室の間には原料バルブ33が設けられる。成膜室には加熱された基板(Si基板など)があってその上に気相反応した生成物(BST、SBT等)が薄膜として堆積して行く。以上述べた構成は従来の気化器と同様である。

【0022】本発明は従来の構成の他に、キャビティ23の側方、ディスク8よりも下流に溶媒導入口10を設けている。これが本発明の気化器の一つの特徴である。ここから洗浄用の溶媒をキャビティに導入しディスクやキャビティ内部を洗浄するのである。しかも溶媒は2種類使い、2段階の洗浄をする。第1の溶媒は原料固体を溶かす性質のあるものである。これによってディスクやキャビティの付着物を溶かし溶液とする。しかし第1の溶媒は蒸気圧が低いので真空引きしても容易には抜けない。そこで第1の溶媒を溶かして抜き取るようにする。この2段階洗浄が本発明の最も顕著な特徴である。

【〇〇23】そのための溶媒供給排出のラインを図3に

よって説明する。溶液は2種類用いて2段階洗浄するので、洗浄液の導入ラインも2つになっている。それに対して排出ラインは1本である。もちろん排出ラインも2本に分離しても良い。第1液導入ライン11は第1溶媒を気化器4に導入するものである。第1パルブ13、第1入口配管26から配管28、29を通り、給排パルブ17を通っての溶媒導入口10から気化器4のキャピティ23に入るようになっている。第2液導入ライン12は第2溶媒を気化器へと導くものである。

【0024】気化器洗浄は次のような手順で行うことができる。成膜室での成膜作業が中止されている間に行う。ガスバルブ32、気化器内の原料バルブ6、気化原料出口のバルブ33、溶媒排出バルブ30、第2バルブ14を閉じる。気化器4のキャビティ23は真空に引かれた状態である。

【0025】第1液導入ライン11の第1バルブ13を開き、さらに給排バルブ17を開く。第1溶媒が気化器のキャビティ23に側方から入る。これが図4の(2)に示す状態である。第1溶媒がキャビティに満ちている。汚れは第1溶媒に溶ける。第1バルブ13、給排バルブ17を閉じる。その状態で適当な時間T1放置する。第1溶媒として使っている溶媒と同一であっても良いに別異であっても良い。第1溶媒とが気化器の円板や内壁に付いた汚れ(固体原料が分離して固化したものなど)を溶かす。洗浄溶媒は液体蒸発円板8のディスクの外周から隙間に入る。暫くして溶媒排出バルブ30を開いて気化器4から汚れを含んだ第1溶媒を抜き取る。さらに真空に引く。図4(3)はこのような第1溶媒排出後の気化器の状態を示す。

【0026】ついで、バルブ30を閉じ、再度第1バルブ13を開いて、第1溶媒×を気化器4に導入する。同じようにある待機時間T1ののち気化器から第1溶媒×を引き抜き真空にする。このように適当な回数だけ第1溶媒×を気化器に入れて繰り返し汚れを洗い流す。汚れが落ちたら第1溶媒を完全に抜き取ればよいのであるが、第1溶媒は蒸気圧が低いので真空ポンプで引いただけではなかなか抜けない。図4(3)に示すように第1溶媒の液滴などが残留している。それで第2溶媒を使うのである。

【0027】バルブ32、33、30、13を閉じ、第2液導入ライン12の第2バルブ14を開く。第2溶媒Yがバルブ14、配管27、28、29、バルブ17を通り溶媒導入口10から気化器4の内部のキャビティ23に入る。既に汚れは取れているが第1溶媒が残留して内壁やディスクが濡れている。第2溶媒は蒸気圧が高くて、第1溶媒を溶かすような溶媒とする。図4の(4)はそのような状態の気化器をしめす。第1溶媒×によってそれにふさわしい第2溶媒Yは異なる。

【0028】第1溶媒Xがn-酢酸ブチルの場合、第2

溶媒 Y はエタノール、イソプロピルアルコール、メタノール、テトラヒドロフラン、ノルマルヘキサンなどである。バルブ14、17を閉じて、適当な時間 T2 待機する。バルブ30を開いて第2溶媒 Y を排出する。真空ポンプで引いて真空にひく。これが図4(5)に示す状態である。第2溶媒による第1溶媒の溶解除去は1回だけ行っても良いし、複数回行っても良い。第2溶媒は蒸気

圧がより高いので、真空ポンプによって気化器から容易に排除することができる。このように2種類の溶媒を使って、2段階洗浄するので第1溶媒を完全に除く事ができる。溶媒導入排出部16の配管、バルブの配置、組み合わせは任意である。パルブ17は省く事もできる。

[0029]

【表1】

表 1 各溶媒とその沸点

溶媒	沸 点 (℃)
nー酢酸ブチル	126. 3
エタノール	78. 32

#### [0031]

【発明の効果】(1)溶媒導入ラインが、原料導入ラインと別系統になるから、気化器洗浄のために、原料ラインから原料を抜き取る作業が不要になる。原料抜き取り作業を省く事によって清掃の時間、手間を大幅に減縮できる。

- (2) 液導入ライン、液排出ラインを気化器に対して一本化することによって、気化器の構造を大きく変える必要がなくなる。パルブ17を設ける場合は気化器の内容積を大きく変える事がない。
- (3)液導入ライン2系統のうち、第1の系統には、原料を可溶とする、または原料を溶かすのに使用したのと同じ溶媒を使用し、第2の系統には、第1の系統に使用する溶媒を可溶とし、かつ蒸気圧の高い第2の溶媒、例えばエタノールを使用する事によって、最終的に気化器を真空引きによって溶媒を完全に除去するの要する時間を短縮する事ができる。
- (4)液体供給装置の断続使用において、未使用時に溶 媒でクリーニングすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】固体原料を溶媒に溶かした液体原料を気化して 成膜室へ導入する液体原料供給装置の構成図。

【図2】固体原料を溶媒に溶かしてなる液体原料を気化する気化器の断面図。

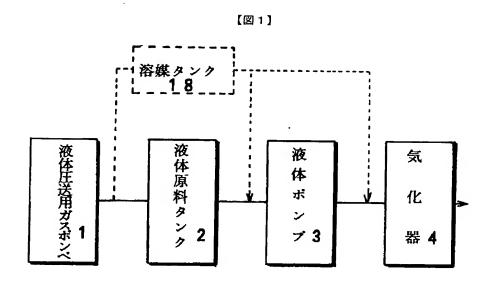
【図3】本発明の気化器クリーニング方法を行うための 溶媒導入排出部を設けた気化器の配管パルブなどの系統 図。

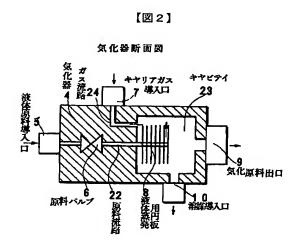
【図4】気化器の様々の状態を示す概略断面図。図4

(1) は成膜作業時の状態である。図4(2) は第1溶 媒導入時の状態、図4(3)は第1溶媒を排出し真空引 きした状態、図4(4)は第2溶媒導入時の状態、図4 (5)は第2溶媒排出時の状態を示す。

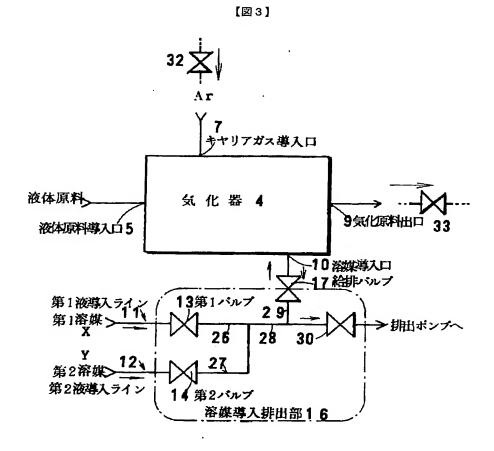
#### 【符号の説明】

- 1 液体圧送用ガスボンベ
- 2 液体原料タンク
- 3 液体ポンプ
- 4 気化器
- 5 液体原料導入口
- 6 原料バルブ
- 7 キャリヤガス導入口
- 8 液体蒸発用円板
- 9 気化原料出口
- 10 溶媒導入口
- 11 第1液導入ライン
- 12 第2液導入ライン
- 13 第1バルブ
- 14 第2パルブ
- 16 溶媒導入排出部
- 17 給排パルブ





. . . . .



[図4]

